

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

①2 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑨7 EP 0 685 225 B 1

①0 DE 695 10 500 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
A 61 K 7/42

②1 Deutsches Aktenzeichen: 695 10 500.0  
⑨6 Europäisches Aktenzeichen: 95 401 059.1  
⑨6 Europäischer Anmeldetag: 5. 5. 95  
⑨7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 6. 12. 95  
⑨7 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 30. 6. 99  
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28. 10. 99

③0 Unionspriorität:  
9406833 03. 06. 94 FR

⑦3 Patentinhaber:  
L'Oréal S.A., Paris, FR

⑦4 Vertreter:  
Beetz und Kollegen, 80538 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC,  
NL, PT, SE

⑦2 Erfinder:  
Hanseinne, Isabelle, F-75017 Paris, FR; van  
Leeuwen, Alexandra Victoria, F-75020 Paris, FR

⑤4 Kosmetische Sonnenschutzmittel und Verwendungen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 10 500 T 2

DE 695 10 500 T 2

30.04.99

EP 0 685 225

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kosmetische Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, die insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare gegen ultraviolette Strahlung bestimmt sind (Zusammensetzungen, die im folgenden einfach als Sonnenschutzzusammensetzungen bezeichnet werden), sowie ihre Verwendung in der oben angegebenen kosmetischen Anwendung. Sie betrifft insbesondere Sonnenschutzzusammensetzungen, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger eine Kombination aus mindestens zwei speziellen lipophilen Filtern enthalten, wobei ein Filter gegenüber dem anderen Filter solubilisierende Eigenschaften aufweist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Solubilisierung eines oder zweier spezieller fester lipophiler Filter in einem anderen speziellen flüssigen lipophilen Filter.

Es ist bekannt, daß durch Lichtstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 nm bis 400 nm die menschliche Epidermis gebräunt werden kann und daß Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 320 nm, die unter der Bezeichnung UV-B-Strahlung bekannt ist, Erytheme und Hautverbrennungen hervorruft, die der Ausbildung von natürlicher Bräune abträglich sein können; die UV-B-Strahlung sollte deshalb ausgefiltert werden.

Es ist ferner bekannt, daß die UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 320 bis 400 nm, welche die Haut bräunt, eine Veränderung der Haut hervorrufen kann, insbesondere im Fall empfindlicher Haut oder von beständig dem Sonnenlicht ausgesetzter Haut. Die UV-A-Strahlung bewirkt insbesondere einen Verlust der Elastizität der Haut und das Auftreten von Falten, was zu einer vorzeitigen Alterung führt. Sie begünstigt das Auslösen einer Erythembildung

565-54.127 EP-mh-AS

oder verstärkt diese Reaktion bei manchen Personen, und sie kann sogar die Ursache für durch Licht ausgelöste toxische oder allergische Reaktionen sein. Es ist daher wünschenswert, auch die UV-A-Strahlung auszufiltern.

Bis jetzt wurden zahlreiche kosmetische Zusammensetzungen zum Lichtschutz (UV-A und/oder UV-B) der Haut vorgeschlagen.

Aus verschiedenen Gründen, die insbesondere mit einem besseren Anwendungskomfort (Geschmeidigkeit, Weichheit, einfache Anwendung und dergleichen) verknüpft sind, liegen Sonnenschutzmittel derzeit meistens in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vor (d.h. eines kosmetisch akzeptablen Trägers, der aus einer kontinuierlichen dispergierenden wässrigen Phase und einer diskontinuierlichen dispergierten Ölphase besteht), die in verschiedenen Konzentrationen ein oder mehrere herkömmliche organische Filter enthält, welche die schädliche UV-Strahlung selektiv absorbieren können, wobei die Filter in Abhängigkeit von dem gewünschten Lichtschutzfaktor ausgewählt werden (der Lichtschutzfaktor (LS) wird mathematisch als das Verhältnis der Bestrahlungszeit, die notwendig ist, um die Erythemschwellendosis mit dem UV-Filter zu erreichen, zu der Zeit, die notwendig ist, um die Erythemschwellendosis ohne UV-Filter zu erreichen, ausgedrückt). Entsprechend ihrer lipophilen oder auch hydrophilen Eigenschaften können die Filter entweder in der Fettphase oder in der wässrigen Phase der Endzusammensetzung vorliegen.

Es zeigt sich, daß ein besonders interessantes und derzeit häufig verwendetes Filter 4-Methyl-benzylidencampher ist, der insbesondere unter der Handelsbezeichnung 'EUSOLEX 6300' von der Firma Merck im Handel ist.

Es handelt sich um ein lipophiles Filter, das im UV-B-Bereich hochwirksam ist, jedoch die Besonderheit und auch den Nachteil aufweist, bei Raumtemperatur fest zu sein. Dadurch

ist seine Verwendung in einer kosmetischen Sonnenschutzzusammensetzung mit bestimmten Einschränkungen bezüglich seiner Formulierung und seiner Anwendung verbunden, insbesondere, wenn es sich darum handelt, Lösemittel anzugeben, die ihn einwandfrei solubilisieren können. Hierzu werden derzeit meist Öle eingesetzt, wie Ester und insbesondere Alkylbenzoate mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ('FINSOLV TN' von Finetex), oder auch Triglyceride und insbesondere Triglyceride von Fettsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen ('MIGLYOL 812' von Hüls), oder auch Monoalkohole oder Polyole wie Ethanol sowie deren Gemische. Obwohl diese Produkte solubilisierende Eigenschaften gegenüber dem oben genannten Filter besitzen, weisen sie dennoch den Nachteil auf, keinerlei eigene Wirksamkeit zum Ausfiltern sowohl der UV-A- als auch der UV-B-Strahlung aufzuweisen.

Die Anmelderin hat nun unerwartet und überraschend festgestellt, daß 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphenylacrylat, das auch als Octocrylen bezeichnet wird, ein besonders bemerkenswertes Lösemittel für 4-Methyl-benzylidencampher darstellt, denn diese Verbindung weist eine extrem hohe Löslichkeit in Octocrylen auf, die in jedem Fall eindeutig höher ist als die Löslichkeit, die mit allen herkömmlichen heute verwendeten weiteren Lösemitteln erhalten wird, wodurch bei gleicher Menge an Lösemittel höhere Anteile an Filter verwendet werden können. Es soll darauf hingewiesen werden, daß Octocrylen ein für seine Wirksamkeit im UV-B-Bereich an sich bekanntes flüssiges lipophiles Filter ist, seine solubilisierenden Eigenschaften gegenüber dem ersten oben genannten Filter wurden jedoch niemals beschrieben. Die vorliegende Feststellung ist deshalb doppelt interessant, da es nun möglich ist, einerseits die Solubilisierung von 4-Methyl-benzylidencampher mit einem Lösemittel durchzuführen, das von den im Stand der Technik bekannten Löse-

mitteln verschieden ist, was bereits an sich interessant ist, und dies andererseits unter Erzielung einer wesentlichen Erhöhung der mit dem Filter verbundenen Schutzwirkung bei gleicher Konzentration dieses Filters in der am Ende vorliegenden Sonnenschutzzusammensetzung. Es wurde im übrigen festgestellt, daß Octocrylen ein ausgezeichnetes Solubilisierungsvermögen gegenüber einem speziellen Gemisch von zwei festen lipophilen Filtern aufweist, nämlich einem Gemisch des oben angegebenen UV-B-Filters (4-Methyl-benzylidencampher) und eines im UV-A-Bereich wirksamen Filters, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan, wodurch es möglich ist, Sonnenschutzformulierungen zu erhalten, die einen maximalen Schutz über den gesamten Bereich der schädlichen UV-Strahlung (280 nm bis 400 nm) bieten, wobei diese Zusammensetzungen im übrigen eine perfekte Stabilität aufweisen. Diese Feststellungen sind die Basis der vorliegenden Erfindung.

Nach einem Gegenstand der vorliegenden Erfindung werden daher nun neue kosmetische Zusammensetzungen, insbesondere zum Sonnenschutz, vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in einem kosmetisch akzeptablen Träger (i) 4-Methyl-benzylidencampher in solubilisierter Form als im UV-B-Bereich wirksames Filter und (ii) 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat in einer Menge enthalten, die allein ausreicht, um das gesamte UV-B-Filter zu solubilisieren. Nach einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung enthalten die oben genannten Zusammensetzungen ferner ebenfalls in solubilisierter Form ein im UV-A-Bereich wirksames Filter, 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung dieser Zusammensetzungen als kosmetische Zusammensetzungen zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen ultraviolette

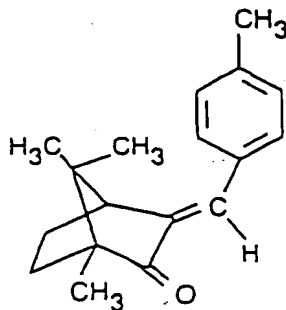
Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht, oder zu deren Herstellung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur kosmetischen Behandlung zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen ultraviolette Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht, das im wesentlichen darin besteht, eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Haut und/oder die Haare aufzutragen.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphenylacrylat zur Solubilisierung von 4-Methyl-benzylidencampher, gegebenenfalls in Kombination mit 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan, der in einer kosmetischen Sonnenschutzzusammensetzung enthalten ist.

Weitere Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung gehen aus der folgenden detaillierten Beschreibung hervor.

4-Methyl-benzylidencampher (zwingend vorliegende Verbindung A) ist, wie bereits gezeigt, ein an sich bekanntes Filter, das im UV-B-Bereich wirksam ist, in fester Form vorliegt und das insbesondere unter der Handelsbezeichnung 'EUSOLEX 6300' von der Firma MERCK oder 'PARSOL 5000' von der Firma GIVAUDAN im Handel ist. Dieses Produkt entspricht der folgenden Formel (I):

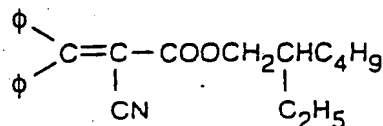


(I).

30.04.99

- 6 -

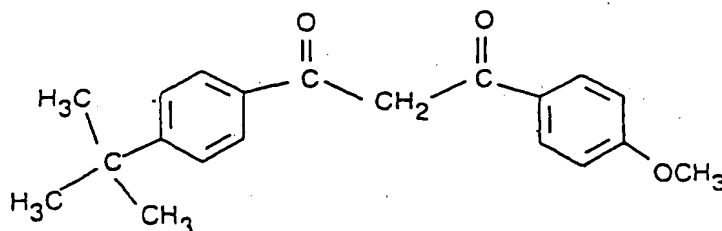
Bei 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat (zwingend vorliegende Verbindung B), das auch unter der Bezeichnung Octocrylen bekannt ist, handelt es sich ebenfalls um ein im Handel erhältliches Produkt, das insbesondere unter der Bezeichnung 'UVINUL N539' von der Firma BASF im Handel ist. Es entspricht der folgenden Formel (II):



(II),

worin  $\phi$  eine Phenylgruppe bedeutet.

4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan (optionale Verbindung C), das ein an sich bekanntes, im UV-A-Bereich wirksames Filter ist und das vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen kann, wird seinerseits insbesondere unter der Handelsbezeichnung 'PARSOL 1789' von der Firma GIVAUDAN in den Handel gebracht und entspricht der Formel (III):



(III).

Die Verbindung A (UV-B-Filter, das solubilisiert werden soll) kann in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Konzentration im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen. Nach einem wesentlichen Merkmal der vorliegenden Erfindung

muß diese Verbindung in der Zusammensetzung vollständig oder im wesentlichen vollständig solubilisiert vorliegen.

Die Verbindung B (Solubilisierungsmittel) kann in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Anteilen im Bereich von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen. Nach einem wesentlichen Merkmal der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen muß diese Verbindung in einer Menge verwendet werden, die allein ausreicht, die Gesamtheit oder im wesentlichen die Gesamtheit der in der Zusammensetzung vorliegenden Verbindung A zu solubilisieren.

Die von der Anmelderin durchgeführte Bestimmung der Löslichkeitsparameter (bei Umgebungstemperatur) der Verbindung A in der Verbindung B zeigt, daß die oben angegebenen Bedingungen zur Solubilisierung erhalten werden, wenn das Gewichtsverhältnis [(Verbindung B) / (Verbindung A)] im Bereich von 0,3 bis 30 liegt. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird dieses Verhältnis vorzugsweise so gewählt, daß es über 0,5 und unter 25 und noch bevorzugter unter 10 liegt. Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Löslichkeit der Verbindung A in der Verbindung B in der Größenordnung von 60 Gew.-% liegt.

Wenn ferner die Verwendung der Verbindung C (festes UV-A-Filter) in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung gewünscht ist, sollte die Verbindung C in der Zusammensetzung ebenfalls vollständig oder im wesentlichen vollständig solubilisiert vorliegen, wobei in diesem Fall darauf geachtet wird, daß die Verbindung C entweder in einer Menge verwendet wird, die mit der zuvor hergestellten, aus dem Gemisch [(Verbindung A) + (Verbindung B)] bestehenden Phase kompatibel ist (d.h. befähigt, sich einerseits zu lösen und dabei andererseits keine Destabilisierung oder irgendwelche



30.04.99

- 8 -

anderen Störungen auszulösen), oder daß andererseits am Anfang die Verbindung B in einer Menge verwendet wird, die ausreicht, um ein vollständiges und stabiles Lösen des Gemisches [(Verbindung A) + (Verbindung C)] zu gewährleisten. Es wurde festgestellt, daß ein Gemisch, das Verbindung A und Verbindung C in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 enthält, in einer Menge von nahezu 55 Gew.-% in der Verbindung B löslich ist.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Verbindungen A, B und gegebenenfalls C im allgemeinen in solchen Konzentrationen ausgewählt werden, daß der Lichtschuttfaktor der Endzusammensetzung vorzugsweise mindestens 2 beträgt.

Nach einem besonders vorteilhaften Merkmal der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten diese vorzugsweise keine oder im wesentlichen keine solubilisierenden Mittel für die Verbindungen A oder (A + C), die von der oben definierten Verbindung B verschieden sind. Erfindungsgemäß wird davon ausgegangen, daß eine gegebene Verbindung keine solubilisierenden Eigenschaften gegenüber einer anderen gegebenen Verbindung aufweist, wenn diese letztere Verbindung eine Löslichkeit von unter etwa 1 Gew.-% in der ersten Verbindung aufweist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der kosmetisch akzeptable Träger, in dem die verschiedenen Verbindungen A, B und gegebenenfalls C enthalten sind, eine Öl-in-Wasser-Emulsion.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Sonnenschutzzusammensetzungen können selbstverständlich ein oder mehrere ergänzende hydrophile oder lipophile Sonnenschutzfilter, die im UV-A- und/oder UV-B-Bereich (Absorber) wirksam sind, enthalten, die natürlich von den oben angegebenen lipophilen Filtern verschieden sind. Diese ergänzenden Filter können insbesondere ausgewählt sein unter Zimtsäurederivaten, Salicylsäurederivaten, Campherderivaten, Triazinderivaten, Ben-

zophenonderivaten, Dibenzoylmethanderivaten,  $\beta,\beta$ -Diphenylacrylatderivaten, p-Aminobenzoesäurederivaten, polymeren Filtern und Siliconfiltern, die in der Patentanmeldung WO-93/04665 beschrieben sind. Weitere Beispiele für organische Filter sind in der Patentanmeldung EP-A 0 487 404 angegeben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner Bräunungsmittel und/oder Mittel zur künstlichen Hautbräunung (Selbstbräuner), wie beispielsweise Dihydroxyaceton (DHA), enthalten.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen können ferner Pigmente oder auch Nanopigmente (mittlere Größe der Primärteilchen: im allgemeinen im Bereich von 5 bis 100 nm und vorzugsweise von 10 bis 50 nm) von Metalloxiden, die gegebenenfalls umhüllt sind, enthalten, wie beispielsweise Nanopigmente von Titanoxid (amorph oder in kristalliner Form als Rutil und/oder Anatas), Eisenoxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid oder Ceroxid, die alle Lichtschutzmittel sind, die an sich für ihre Wirkung zur physikalischen Sperre (Reflexion und/oder Streuung) von UV-Strahlung bekannt sind. Herkömmliche Mittel zum Umhüllen sind im übrigen Aluminiumoxid und/oder Aluminiumstearat. Diese gegebenenfalls umhüllten Nanopigmente von Metalloxiden sind insbesondere in den Patentanmeldungen EP-A-0 518 772 und EP-A-0 518 773 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner herkömmliche kosmetische Zusatzstoffe enthalten, die insbesondere ausgewählt sind unter Fettsubstanzen, organischen Lösemitteln, ionischen oder nichtionischen Verdickungsmitteln, reizlindernden Mitteln, Antioxidantien, Trübungsmitteln, Stabilisierungsmitteln, Emollentien, Siliconen,  $\alpha$ -Hydroxysäuren, Mitteln gegen Schaumbildung, Hydratisierungsmitteln, Vitaminen, Parfums, Konservierungsmitteln, grenzflächenaktiven Stoffen, Füllstoffen, Maskierungsmitteln,

Polymeren, Treibmitteln, Mitteln zum Alkalischmachen oder zum Ansäuern und Färbemitteln oder beliebigen weiteren üblicherweise in der Kosmetik und insbesondere bei der Herstellung von Sonnenschutzzusammensetzungen in Form von Emulsionen verwendeten Bestandteilen.

Die Fettsubstanzen können aus einem Öl oder einem Wachs oder deren Gemischen bestehen und sie umfassen ferner Fettsäuren, Fettalkohole und Fettsäureester. Die Öle können unter tierischen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Ölen und insbesondere unter Vaselineöl, Paraffinöl, gegebenenfalls flüchtigen Siliconölen, Isoparaffinen, Poly- $\alpha$ -olefinen und fluorierten und perfluorierten Ölen ausgewählt werden. Ebenso können die Wachse unter an sich bekannten tierischen, fossilen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Wachsen ausgewählt werden.

Von den organischen Lösemitteln können niedrigere Alkohole und Polyole genannt werden.

Die Verdickungsmittel können insbesondere unter vernetzten Polyacrylsäuren, Guargummen und gegebenenfalls modifizierter Cellulose, wie hydroxypropyliertem Guargummi, Methylhydroxyethylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose, ausgewählt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach dem Fachmann wohl bekannten Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach Verfahren, die zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen oder von Wasser-in-Öl-Emulsionen dienen. Die Zusammensetzung kann insbesondere in Form einer einfachen oder komplizierten Emulsion (O/W, W/O, O/W/O oder W/O/W), wie beispielsweise als Creme, Milch, Gel oder Gel-Creme, in Form von Pulver und als fester Stift vorliegen und sie kann gegebenenfalls als Aerosol konditioniert sein und in Form von Schaum oder Spray vorliegen.

Wenn es sich um eine Emulsion handelt, kann die wässrige Phase der Emulsion eine nichtionische Vesikeldispersion

enthalten, die nach bekannten Verfahren hergestellt wurde (Bangham, Standish und Watkins, J. Mol. Biol. 13 (1965) 238, FR 2 315 991 und FR 2 416 008).

Die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung kann als Zusammensetzung zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare gegen ultraviolette Strahlung, als Sonnenschutz-zusammensetzung oder als Schminkprodukt verwendet werden. Wenn die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung zum Schutz der menschlichen Epidermis gegen ultraviolette Strahlung oder als Sonnenschutzzusammensetzung verwendet wird, kann sie in Form einer Suspension oder Dispersion in Lösemitteln oder Fettsubstanzen, in Form einer nichtionischen Vesikeldispersion oder auch in Form einer Emulsion, vorzugsweise vom Typ Öl-in-Wasser, wie als Creme oder Milch, in Form einer Pomade, eines Gels, eines festen Stiftes, eines Sticks, eines Aerosolschaums oder eines Sprays vorliegen.

Wenn die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung zum Schutz der Haare verwendet wird, kann sie in Form eines Haarwaschmittels, einer Lotion, eines Gels, einer Emulsion, einer nichtionischen Vesikeldispersion und eines Haarlacks vorliegen und sie kann beispielsweise als Zusammensetzung zum Spülen, zur Anwendung vor oder nach der Haarwäsche, vor oder nach dem Färben oder Entfärben, vor, während oder nach der Dauerwelle oder dem Entkräuseln, als Frisierlotion, Behandlungslotion, Frisiergel, Behandlungsgel, als Lotion oder Gel für Fönwellen oder Wasserwellen, als Zusammensetzung für Dauerwellen oder zum Entkräuseln und als Zusammensetzung zum Färben oder Entfärben der Haare vorliegen.

Wenn die Zusammensetzung als Produkt zum Schminken der Wimpern, der Augenbrauen oder der Haut verwendet wird, wie beispielsweise als Creme zur Behandlung der Epidermis, Make-up, Lippenstift, Lidschatten, Wangenrouge, Mascara oder Lidstrichstift, der auch als 'Eyeliner' bezeichnet

wird, kann sie in fester oder pastöser, wasserfreier oder wässriger Form, als Öl-in-Wasser-Emulsion oder Wasser-in-Öl-Emulsion, nichtionische Vesikeldispersion oder auch als Suspension vorliegen.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß in erfindungsgemäßen Sonnenschutzzusammensetzungen, die einen Träger vom Typ Öl-in-Wasser-Emulsion aufweisen, die wässrige Phase im allgemeinen 50 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, die Ölphase (die die solubilisierten und solubilisierenden lipophilen Filter enthält) 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, und der oder die (Co)emulgatoren 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, ausmachen. Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Fettphase dieser Emulsionen gemäß der vorliegenden Erfindung im wesentlichen oder insgesamt nur aus der Verbindung B (organisches Lösemittel) bestehen kann, worin das oder die oben definierten solubilisierten Filter A und C sowie die gegebenenfalls vorliegenden ergänzenden Filter und weitere herkömmliche lipophile kosmetische Zusatzstoffe enthalten sind.

Wie dies bereits am Anfang der Beschreibung angesprochen wurde, betrifft ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur kosmetischen Behandlung der Haut oder der Haare, das dazu bestimmt ist, diese gegen die Wirkungen der ultravioletten Strahlung zu schützen und das darin besteht, eine wirksame Menge einer oben definierten kosmetischen Zusammensetzung auf die Haut oder die Haare aufzutragen.

Im folgenden werden konkrete Beispiele angegeben, die die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken.

30.04.99

-13-

**BEISPIEL 1****Öl-in-Wasser-Emulsion:**

- 4-Methyl-benzylidencampher ('EUSOLEX 6300')	3	g
- 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat ('UVINUL N539')	6	g
- Gemisch aus Cetylstearylalkohol und mit 33 mol Ethylenoxid ethoxyliertem Cetylstearylalkohol, unter der Bezeichnung 'Sinnowax AO' von HENKEL im Handel (Emulgator)	7	g
- Gemisch aus Glycerinmono-, -di- und -tristearat (Coemulgator)	2	g
- Triglyceride von C <sub>8-12</sub> -Fettsäuren ('MIGLYOL 812')	2	g
- Polydimethylsiloxan	1,5	g
- Cetylalkohol	1,5	g
- Destilliertes Wasser	q.s.p.	100 g.

Die oben angegebene Emulsion wird hergestellt, indem die Filter in der Fettphase gelöst werden, worauf die (Co)emulgatoren in diese auf etwa 80 °C erwärmte Fettphase gegeben werden und dann unter schnellem Rühren Wasser zugesetzt wird, das zuvor auf die gleiche Temperatur erwärmt wurde.

**BEISPIEL 2****Öl-in-Wasser-Emulsion:**

- 4-Methyl-benzylidencampher ('EUSOLEX 6300')	4,5	g
- 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan ('PARSOL 1789')	1,5	g
- 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat ('UVINUL N539')	10	g
- Gemisch aus Cetylstearylalkohol und mit 33 mol Ethylenoxid ethoxyliertem Cetylstearylalkohol, unter der Bezeichnung 'Sinnowax AO' von HENKEL im Handel (Emulgator)	7	g

30.04.99

-14-

- Gemisch aus Glycerinmono-, -di- und -tristearat (Coemulgator) 2 g
- Triglyceride von C<sub>8-12</sub>-Fettsäuren ('MIGLYOL 812') 2 g
- Polydimethylsiloxan 1,5 g
- Cetylalkohol 1,5 g
- Destilliertes Wasser q.s.p. 100 g.

Die Emulsion wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt.

### BEISPIEL 3

#### Wasser-in-Öl-Emulsion:

- 4-Methyl-benzylidencampher ('EUSOLEX 6300') 3 g
- 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan ('PARSOL 1789') 1 g
- 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat ('UVINUL N539') 8 g
- TiO<sub>2</sub> in Nanopigmentqualität 1,5 g
- Gemisch aus Hydroxystearat und Isostearat von Sorbit und Glycerin mit 20 mol Propylenoxid und 30 mol Ethylenoxid, unter der Bezeichnung 'ARLACEL 780' von ICI im Handel 2 g
- Konservierungsmittel q.s.
- Parfum q.s.
- Wasser q.s.p. 100 g.

EP 0 685 225

**Patentansprüche**

1. Kosmetische Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, insbesondere zum Lichtschutz der Haut und/oder der Haare, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch akzeptablen Träger (i) 4-Methyl-benzylidencampher (Verbindung A) in solubilisierter Form als im UV-B-Bereich wirksames Filter und (ii) 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphenylacrylat (Verbindung B) in einer Menge, die allein ausreicht, um das gesamte UV-B-Filter zu solubilisieren, enthalten.
2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung A in einem Anteil von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, vorliegt.
3. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung B in einem Anteil von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, vorliegt.
4. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis [(Verbindung B) / (Verbindung A)] im Bereich von 0,3 bis 30 liegt.
5. Zusammensetzungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Verhältnis über 0,5 liegt.



6. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Verhältnis unter 25 und vorzugsweise unter 10 liegt.
7. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan (Verbindung C) in solubilisierter Form als im UV-A-Bereich wirksames Filter enthalten.
8. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei oder im wesentlichen frei von solubilisierenden Mitteln für die Verbindung A oder das Gemisch (Verbindung A / Verbindung C) sind, die von der Verbindung B verschieden sind.
9. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kosmetisch akzeptable Träger in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt.
10. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner ein oder mehrere ergänzende hydrophile oder lipophile organische Filter enthalten, die im UV-A-Bereich und/oder UV-B-Bereich wirksam sind.
11. Zusammensetzungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die ergänzenden organischen Filter ausgewählt sind unter Zimtsäurederivaten, Salicylsäurederivaten, Campherderivaten, Triazinderivaten, Benzophenonderivaten, Dibenzoylmethanderivaten,  $\beta,\beta$ -Diphenylacry-

30.04.99

-17-

latderivaten, p-Aminobenzoesäurederivaten, polymeren Filtern und Siliconfiltern.

12. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner als ergänzende Lichtschutzmittel gegebenenfalls umhüllte Pigmente oder Nanopigmente von Metalloxiden enthalten, die die UV-Strahlung physikalisch durch Streuung und/oder Reflexion zu sperren vermögen.
13. Zusammensetzungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese Pigmente oder Nanopigmente ausgewählt sind unter gegebenenfalls umhüllten Oxiden von Titan, Zink, Eisen, Zirkonium, Cer und deren Gemischen.
14. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem mindestens ein Bräunungsmittel und/oder ein Mittel zur künstlichen Hautbräunung enthalten.
15. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner mindestens einen Zusatzstoff enthalten, der ausgewählt ist unter Fettsubstanzen, organischen Lösemitteln, ionischen oder nichtionischen Verdickungsmitteln, reizlindernden Mitteln, Antioxidantien, Trübungsmitteln, Stabilisierungsmitteln, Emollentien, Siliconen,  $\alpha$ -Hydroxysäuren, Mitteln gegen Schaumbildung, Hydratisierungsmitteln, Vitaminen, Parfums, Konservierungsmitteln, grenzflächenaktiven Stoffen, Füllstoffen, Maskierungsmitteln, Polymeren, Treibmitteln, Mitteln zum Alkalischemachen oder zum Ansäuern und Färbemitteln.

30.04.99

-18-

16. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder um Sonnenschutzzusammensetzungen handelt und daß sie in Form von nichtionischen Vesikeldispersionen, Emulsionen, insbesondere Öl-in-Wasser-Emulsionen, Cremes, Milchen, Gelen, Gel-Cremes, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern, festen Stiften, Schäumen oder Sprays vorliegen.
17. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen zum Schminken der Wimpern, der Augenbrauen oder der Haut handelt und daß sie in fester oder pastöser, wasserfreier oder wässriger Form, als Emulsionen, Suspensionen oder Dispersionen vorliegen.
18. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen handelt, die für den Schutz der Haare gegen ultraviolette Strahlung bestimmt sind, und daß sie in Form von Haarwaschmitteln, Lotionen, Gelen, Emulsionen, nichtionischen Vesikeldispersionen oder Haarlacken vorliegen.
19. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Lichtschuttfaktor auf der Haut von mindestens 2 aufweisen.
20. Verwendung von in einem der vorhergehenden Ansprüche definierten Zusammensetzungen als kosmetische Zusammensetzungen zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen ultraviolette Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht, oder zur deren Herstellung.

30.04.99

-19-

21. Verfahren zur kosmetischen Behandlung zum Schutz der Haut und/oder der Haare gegen ultraviolette Strahlung und insbesondere gegen Sonnenlicht, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, eine wirksame Menge einer in einem der Ansprüche 1 bis 19 definierten Zusammensetzung auf die Haut und/oder die Haare aufzutragen.
22. Verwendung von 2-Ethylhexyl- $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphenylacrylat zur Solubilisierung von 4-Methyl-benzylidencampher oder eines Gemisches von 4-Methyl-benzylidencampher und 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxy-dibenzoylmethan in einer kosmetischen Sonnenschutzzusammensetzung.